



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Offic uropéen des brev ts



Veröffentlichungsnummer: **0 457 226 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91107688.3**

(51) Int. Cl.⁵: **D04H 1/42**

(22) Anmeldetag: **13.05.91**

(30) Priorität: **15.05.90 DE 4015502**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.91 Patentblatt 91/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **von Maubeuge, Kent**
Bergstrasse 8a
W-8901 Aystetten(DE)
Erfinder: **Vollmer, Robln**
No. 2 Village West Drive
Spartanburg, South Carolina 29301(US)

(54) **Textile Verstärkungseinlage und faserverstärkter Verbundwerkstoff.**

(57) Beschrieben wird eine textile Verstärkungseinlage bestehend aus einem oder enthaltend einen Vliesstoff aus Synthefasern, wobei zumindest ein Teil der Synthefasern Hohlfasern sind, sowie ein faserverstärkter Verbundwerkstoff aus einer Polymermatrix, in die diese Verstärkungseinlage eingebettet ist.

Ferner werden Verfahren angegeben zur Herstellung dieser Gegenstände.

EP 0 457 226 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine textile Verstärkungseinlage, die aus einem Vliesstoff aus Synthefasern besteht oder einen solchen enthält, wobei zumindest ein Teil der Synthefasern Hohlfasern sind, sowie einen diese enthaltenden faserverstärkten Verbundwerkstoff.

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen aus einer Polymermatrix aus einem thermoplastischen oder vorzugsweise einem durch Vernetzung härtbaren Harz, in die eine Fasermasse eingebettet ist.

Aus der DE-A-30 22 255 ist ein faserverstärkter Verbundwerkstoff und eine zu seiner Herstellung eingesetzte Fasermatte bekannt.

Diese Matte wird aus ungleichmäßigen Fäden hergestellt, die durch Verspinnen von Faserflocke, insbesondere von Ausschufflocke hergestellt wird. Ferner enthält sie Haare, Hohlräume, Schwellungen und Diskontinuitäten der Oberfläche, die eine gute Verankerung der Fasermatte mit dem Matrixharz bewirken sollen.

Als Matrixharze finden hauptsächlich Polyester-, Epoxid-, Phenol-, Silicon-, Polyethylen- und Zelluloseharze sowie Elastomere Verwendung. Aufgrund der Inhomogenität, des Materials und der Struktur der her verwendeten Spinnfasermatte genügt dieser bekannte Verbundwerkstoff nur mäßigen Qualitätsanforderungen.

Die DE-B- 12 14 193 beschreibt einen anisotropen Verbundwerkstoff aus einer Vielzahl von oberflächlich vereinigten und im wesentlichen parallel zueinander angeordneten, hohlen Filamenten, die in ein Matrixharz eingebettet sind.

Aus der DE-C-30 13 134 ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen und/oder Verpressen von thermoplastische Fasern enthaltenden Fasermatten, bei dem die Verformung im thermisch erweichten Zustand der Fasern ausgeführt wird. Wesentlich bei diesem Verfahren ist, daß als Matte ein Wirrfaservlies eingesetzt wird, das hohle Stapel- und Endlofasern enthält, die in geeigneten Abständen gasdichte Verschlussstellen aufweisen. Zwischen den Verschlussstellen der Fasern bildet sich eine Art inkompressibles, längliches Luftkissen aus, das die Fasern so stabilisiert, daß im thermoplastisch erweichten Zustand eine nahezu unbegrenzte Verformbarkeit der Matte erreicht wird. Ein Verbundwerkstoff wird in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

Fasern sind in weit höherem Maße als nichtextrudierte Polymermassen geeignet, hohe Zugbelastungen aufzunehmen und es ist daher seit langem bekannt, Kunststoffbauteile, die hohe mechanische Belastungen aufnehmen sollen, durch Fasereinlagen zu verstärken.

An derartige Fasereinlagen werden hohe Anforderungen in Bezug auf mechanische Festigkeit, Maßhaltigkeit, Saugfähigkeit, d.h. Kapillarakktivität, Ma-

trixverträglichkeit und Matrixhaftung, Elastizität und Bezugsdehnung gestellt. Diese Kombination von vorteilhaften Eigenschaften muß bei den Einlagen nicht nur im Rohzustand vorhanden sein, sondern auch nach Einwirkung des Matrixmaterials und der Einbettungs- und Härtingsbedingungen erhalten bleiben.

Insbesondere die Notwendigkeit einer hohen Zugfestigkeit, eines dem Matrixmaterial möglichst angepaßten Elastizitätsmoduls und der in den meisten Fällen geforderten optimalen Isotropie dieser Eigenschaften hat dazu geführt, daß als textile Verstärkungseinlagen vorzugsweise Synthefaservliesstoffe eingesetzt werden.

Synthefasern eignen sich zu Herstellung von textilen Verstärkungseinlagen für Verbundwerkstoffe besonders weil sie in ihren mechanischen Eigenschaften sehr genau an die Matriceigenschaften angepaßt werden können, wegen der ihnen inhärenten hohen Festigkeiten und ihrer hohen Langzeitstabilität. Als matrixverstärkende textile Flächengebilde eignen sich besonders Vliesstoffe, d.h. verfestigte Vliese, weil diese einerseits besonders preisgünstig herzustellen sind, andererseits wegen der Wirrlage der Filamente auch nahezu unübertreffliche Vorteile bezüglich der Isotropie ihrer mechanischen Eigenschaften aufweisen. Vliesstoffe lassen sich aber auch mit einer gezielten Anisotropie ihrer mechanischen Eigenschaften erzeugen, indem man darin Faseranteile vorsieht, die in bestimmten Vorzugsrichtungen verlaufen.

Verbundwerkstoffe werden seit längerer Zeit und in zunehmenden Umfang zum Bau von größeren Formkörpern wie z.B. Bootsrümpfen oder Fahrzeugkarosserien eingesetzt. Bei diesem Einsatz erfolgt ein ständiges Bemühen um Material- und Gewichtseinsparung wobei jedoch die mechanische Festigkeit der Bauteile nicht verringert werden darf.

Aufgrund dieser Forderungen der Anwender wird es zunehmend schwieriger, Faserverstärkungen mit den oben beschriebenen Eigenschaftskombinationen mit vertretbaren Kosten bereitzustellen.

Häufig kann die im Einzelfall zu fordernde Kombination von Eigenschaften und insbesondere höchste mechanische Festigkeit nur mit relativ dicken und damit auch schweren und teuren Vliesstoffen erreicht werden.

Versuche, möglichst leichte Fasereinlagen bereitzustellen, die den gesteigerten Anforderungen der Anwender genügen, sind bereits in verschiedenen Richtungen unternommen worden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es gelingt, hohe Anforderungen an das Verstärkungsmaterial mit Vliesstoffen wesentlich geringeren Flächengewichts und damit mit wesentlich geringerem Materialaufwand zu befriedigen, wenn das Fasermaterial des Vliesstoffes Hohlfasern enthält.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verstärkungsmaterials besteht darin, daß es in vielen Fällen eine deutliche Einsparung an Matrixmaterial erlaubt, was ebenfalls der Gewichts- und Kostenreduzierung zugute kommt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein textiles Verstärkungsmaterial, das aus einem Vliesstoff aus Synthefasern besteht oder ein solches enthält, wobei zumindest ein Teil der Synthefasern Hohlfasern sind.

Der Anteil der Hohlfasern im Vliesstoff, der diesem die gewünschte Eigenschaftskombination vermittelt, kann u.U. Überraschend klein sein.

Oft ergibt sich ein merklicher wirtschaftlicher und technischer Vorteil bereits bei einer textilen Verstärkungseinlage, deren Vliesstoff mindestens 10 % Hohlfasern enthält. In der Regel ist es zweckmäßig, eine textile Verstärkungseinlage einzusetzen, deren Vliesstoff 50 - 100 % Hohlfasern enthält, wobei die höchsten technischen Anforderungsprofile naturgemäß mit Vliesstoffen erfüllt werden können, die zu 100 % aus Hohlfasern bestehen.

Die Titer der Synthefasern des in der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage enthaltenen Vliesstoffes liegen in dem für textile Verstärkungseinlagen üblichen Bereich.

Sie liegen damit in der Regel zwischen 0,5 und 50 dtex, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 dtex.

Von Fall zu Fall kann es zweckmäßig sein, Mischtitern einzusetzen, insbesondere können bei solchen Vliesstoffen für textile Verstärkungseinlagen, die nicht zu 100 % aus Hohlfasern bestehen, Hohlfasern und Volfasern verschiedene Titer haben.

Die Synthefasern können Endlofasern oder Stapelfasern, zweckmäßigerweise mit Stapellängen von 2 - 20 cm, sein.

Es ist jedoch auch ohne weiteres möglich Vliesstoffe einzusetzen, die sowohl Endlosals auch Stapelfasern enthalten.

So läßt sich z.B. in vielen Fällen die gewünschte Eigenschaftskombination eines Filamentvliesstoffes (ein solcher besteht aus Endlofilamenten) durch Einmischen eine geeigneten Anteils von hohlen Stapelfasern einstellen.

Selbstverständlich können auch Mischungen von hohlen und nichthohlen Stapelfasern zu einem Spinnfaservlies abgelegt werden.

Die in den Vliesstoffen der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlagen enthaltenen Synthefasern können einen oder mehrere Hohlräume aufweisen, und die Hohlräume können in der Richtung der Faserachse kurz bis sehr kurz sein oder sich über die ganze Faserlänge erstrecken. Demnach sind Hohlfasern im Sinne dieser Erfindung sowohl Schaumfasern als auch Hohlfasern mit einem oder mehreren sich über größere Faserabschnitte oder über die gesamte Faserlänge erstreckenden Hohlräumen.

kenden Hohlräumen.

Von wesentlicher Bedeutung ist der Hohlraumanteil der Synthefasern. Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlagen sind Synthefasern, deren Hohlraumanteil 3 - 40 Vol%, vorzugsweise 5 - 20 Vol%, beträgt.

Die geeigneten Synthefasern bestehen im allgemeinen aus spinnfähigem Polyamid, Polyethylen, Polypropylen oder Polyester.

Bevorzugt sind Synthefasern aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat.

Die Verfestigung der Vliesstoffe der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage kann prinzipiell in jeder bekannten Weise erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, das Vlies durch einen Binder zu verfestigen mit dem das Vlies imprägniert wird und der anschließend ausgehärtet wird oder der Binder kann ein Schmelzbinder sein, der z.B. in Pulverform oder in Form von Binderfäden in das Vlies eingearbeitet wird, und der das Vlies unter Wärmeeinwirkung zum Vliesstoff verfestigt.

Die Verfestigung des Vlieses zum Vliesstoff kann auch durch Kalandrierung erfolgen, wobei teils eine mechanische Verfilzung der Filamente, teils eine autogene Verschweißung an den Kreuzungspunkten eintritt.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße textile Verstärkungseinlagen erwiesen, die aus einem Vliesstoff bestehen oder einen solchen enthalten, der mechanisch verfestigt worden ist. Unter einer mechanischen Verfestigung ist zum Beispiel das Nadeln zu verstehen oder auch z.B. hydromechanische Verfestigung, wie sie z.B. in der EP-A-0 108 621 beschrieben ist.

Das Flächengewicht der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage richtet sich natürlich nach dem geplanten Einsatz. In der Regel liegt es bei 50 bis 500 g/m², vorzugsweise bei 100 bis 300 g/m².

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage weist als Vliesstoff ein Spunbond, insbesondere ein durch Nadeln verfestigtes Spunbond auf.

Besonders bevorzugt sind auch solche Ausführungsformen der textilen Verstärkungseinlage, in denen mehrere der oben genannten bevorzugten Merkmale kombiniert sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage durch Ablage von synthetischen Endlos- oder Stapelfasern in an sich bekannter Weise auf einer bewegten Unterlage, anschließende Verfestigung und ggf. Kombination mit einem weiteren Textilmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest ein Teil der abgelegten Synthefasern Hohlfasern sind.

Bei der Herstellung von Spinnfaservliesstoffen, die erfindungsgemäß einen Anteil von Hohlfasern enthalten, kann eine Mischung von hohlen und

nichthohlen Stapelfasern im gewünschten Mischungsverhältnis in an sich bekannter Weise trocken oder nach einem Naßlegeverfahren zum Vlies abgelegt und anschließend verfestigt werden. Es ist aber auch möglich, Vliesstoffe aus endlosen Fasern und Stapelfasern zu erzeugen, indem man bei der Ablage der Endlofasern eine Beimischung der Stapelfasern vorsieht. In diesem Fall können wahlweise die Endlofasern oder die Stapelfasern ganz oder teilweise aus Hohlfasern bestehen.

Auch bei der Herstellung der Vliesstoffe nach dem Spunbondprozess ist es möglich, Vollfasern und Hohlfasern bei der Ablage zu mischen. Hierzu können beispielsweise die Hohlfasern gesondert hergestellt werden und aus Faserreservoirs, z.B. Spulengestellten, abgezogen und durch Blasdüsen in den auf die Ablage gerichteten Faserstrom der Vollfasern eingespeist werden, oder die Spinnbalcken, die zur Erzeugung der Vliesfilamente dienen, können neben Spinnöffnungen für Vollfasern auch Spinnöffnungen für Hohlfasern aufweisen, wobei das Verhältnis der verschiedenen Spinnöffnungen und die Menge der daraus ersponnenen Filamente dem angestrebten Verhältnis von Voll- und Hohlfasern in der erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlage entspricht.

In der Regel werden zur Herstellung erfindungsgemäßer Verstärkungseinlagen mindestens 10 % Hohlfasern abgelegt.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der abgelegten Hohlfasern 50 - 100%, und zur Erzielung der maximalen Effekte sind 100 %, der abgelegten Fasern Hohlfasern.

Die Verfestigung des Vlieses zum Vliesstoff erfolgt in an sich bekannter Weise unter Einsatz eines Binders, oder eines Schmelzbinders oder durch Kalandrieren oder, vorzugsweise, durch Nadeln.

Binder können z. B. Polymerlösungen oder -Dispersionen oder Latices sein, die auf das Vlies durch Imprägnieren oder Aufsprühen appliziert werden und die nach dem Verdampfen der flüssigen Phase an den Kreuzungspunkten der Filamente "Bindesegele" ausbilden.

Es können aber auch Duroplastbinder eingesetzt werden, die, ggf. bei einer Wärmebehandlung, aushärten und die Faserkreuzungspunkte fixieren. Auch Schmelzbinder, die z.B. in Form von Pulvern oder vorzugsweise in Form von Binderfasern dem Vlies einverleibt werden, und die beim Erwärmen des Vlieses über ihren Schmelzpunkt an den Faserkreuzungspunkten zusammenlaufen und Bindepunkte ausbilden, die nach dem Wiederabkühlen das Vlies zum Vliesstoff verfestigen, können mit gutem Erfolg eingesetzt werden.

Eine ähnliche Verfestigung läßt sich durch das "autogene" Verschweißen der Vliesfilamente an ihren Kreuzungspunkten erzielen, wenn man das

Vlies einer Kalandrierung in der Nähe der Schmelztemperatur der Vliesfilamente unterwirft.

Bevorzugt ist eine mechanische Verfestigung. Hierbei tritt keinerlei chemische oder thermische Belastung des Filamentmaterials ein, sodaß die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften die den Filamenten aufgrund ihrer Herstellung, z.B. durch Schnellspinnen und Verstreckoperationen vermittelt werden, ungeschmälert auf den Vliesstoff übertragen werden.

Die erfindungsgemäßen textilen Verstärkungseinlagen können entweder nur aus einem Vliesstoff der oben beschriebenen Art bestehen oder sie können neben dem Vliesstoff noch weitere textile Materialien, wie z.B. Gewebe oder eine textile Zusatzschicht (z.B. eine Dekorschicht oder ein Gelege gerichteter Filamente zur Erzielung besonderer Festigkeit in einer bestimmten Richtung) enthalten. Mit diesen zusätzlichen Schichten wird der Vliesstoff zu einem textilen Verbundmaterial vereinigt, daß zusätzliche Aufgaben zu lösen vermag.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch faserverstärkte Verbundwerkstoffe aus einer Polymermatrix, in die eine erfindungsgemäße Verstärkungseinlage der oben beschriebenen Art eingebettet ist. As Polymermatrix eignen sich im Prinzip alle für die Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen bekannten, insbesondere vernetzbaren Polymermassen, wie z.B. Polyester-, Epoxid-, Phenol- oder Siliconharze. Besonders gut geeignet sind vernetzbare Polyester- und Epoxidharze, die durch einen für sie geeigneten Vernetzer oder durch Hitzeeinwirkung oder z.B. durch ionisierende Strahlung vernetzt werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Tränken oder Beschichten, insbesondere beidseitiges Beschichten der erfindungsgemäßen Verstärkungseinlage mit dem unvernetzten Matrixpolymer, ggf. Formgebung der getränkten Verstärkungseinlage durch ein übliches Verfahren, z.B. durch Pressen, Ziehen oder Auflegen auf eine Form und anschließendes Aushärten unter Vernetzung des Polymermaterials.

Patentansprüche

1. Textile Verstärkungseinlage bestehend aus einem oder enthaltend einen Vliesstoff aus Synthesefasern, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einen Teil der Synthesefasern Hohlfasern sind.
2. Textile Verstärkungseinlage gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 % der Synthesefasern Hohlfasern sind.
3. Textile Verstärkungseinlage gemäß minde-

- stens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß 50 - 100 %, vorzugsweise 100 %, der Synthesefasern Hohlfasern sind.
4. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Hohlräume der Hohlfasern über die ganze Faserlänge erstrecken.
5. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraumanteil der Synthesefasern 3 - 40 Vol%, vorzugsweise 5 - 20 Vol%, beträgt.
6. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthesefasern aus Polyester, vorzugsweise aus Polyethylenterephthalat, bestehen.
7. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Vliesstoff durch einen Binder verfestigt ist.
8. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Vliesstoff mechanisch verfestigt ist.
9. Textile Verstärkungseinlage gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Vliesstoff ein Filamentvliesstoff ist.
10. Verfahren zur Herstellung einer textilen Verstärkungseinlage des Anspruchs 1, durch Ablage von synthetischen Endlos- und/oder Stapelfasern in an sich bekannter Weise auf einer bewegten Unterlage zu einem Vlies, anschließende Verfestigung und ggf. Kombination des Vliesstoffs mit einem weiteren Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der abgelegten Synthesefasern Hohlfasern sind.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 % der abgelegten Synthesefasern Hohlfasern sind.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 und 11 dadurch gekennzeichnet, daß 50 - 100 %, vorzugsweise 100 %, der abgelegten Fasern Hohlfasern sind.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfestigung des Vlieses zum Vliesstoff unter Einsatz eines Binders oder vorzugsweise mechanisch erfolgt.
14. Faserverstärkter Verbundwerkstoff aus einer Polymermatrix, in die eine Verstärkungseinlage eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verstärkungseinlage des Anspruchs 1 enthält.
15. Faserverstärkter Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß er als Polymermatrix ein Polyester- oder Epoxidharz enthält.
16. Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffs des Anspruchs 14 durch Tränken oder Beschichten, insbesondere beidseitiges Beschichten einer textilen Verstärkungseinlage mit dem unvernetzten Matrixpolymer, ggf. Formgebung der getränkten Verstärkungseinlage durch ein übliches Verfahren und anschließendes Aushärten unter Vernetzung des Polymermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß eine textile Verstärkungseinlage des Anspruchs 1 eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 7688

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,D,A	DE-A-3 013 134 (LIGNOTOCK) * das ganze Dokument *	1,6,8,9	D 04 H 1/42 D 04 H 1/00
X,D	DE-A-1 214 193 (HANS JOACHIM DIETZSCH) * Spalte 6; Anspruch 1 *	1	
A	GB-A-1 245 437 (GLANZSTOFF A.G.) * Ansprüche 1, 4, 5 *	5,6	
A	DE-A-2 038 629 (E.A.H.NAUE) * Seite 3-4; Ansprüche 1-4, 6 *	10,14	
A	EP-A-0 341 380 (MITSUBISHI) * Spalte 8-9; Ansprüche 3, 7 *	5,6	
A	US-A-2 399 259 (ROBERT J. TAYLOR)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 04 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		07 August 91	DURAND F.C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			